


На правах рукописи



СМИРНОВА Елена Алексеевна

**ТЕРМОДИНАМИКА СОВМЕСТИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ И
РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ СИНТЕТИЧЕСКИХ
ПОЛИМЕРОВ С ПОЛИСАХАРИДАМИ**

02.00.04 - физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург-2006

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных соединений Уральского
государственного университета им. А.М. Горького

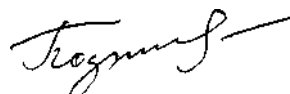
Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор Суворова Анна Исааковна
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Древаль Вадим Евгеньевич
	доктор технических наук, профессор Бурындин Виктор Гаврилович
Ведущая организация:	Уральский государственный технический университет –УПИ

Защита состоится 2 ноября 2006 года в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета К 212.286.02 по присуждению ученой степени кандидата химических и кандидата физико-математических наук при Уральском государственном университете им. А.М. Горького (620083, Екатеринбург, К-83, пр. Ленина, 51, комн. 248)

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уральского государственного университета им. А.М. Горького

Автореферат разослан «2» октября 2006 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Подкорытов А.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Для создания биоразлагаемых экологически безопасных полимерных материалов в экономически развитых странах последние 15-20 лет активно используют смеси синтетических полимеров с природными, прежде всего - с полисахаридом крахмалом. Оценена способность ряда смесей к биоразложению, изучены их механические свойства. Однако наименее исследованы структура смесей и взаимодействие компонентов при их образовании. В этой связи представляется актуальным систематическое изучение термодинамики взаимодействия синтетических полимеров различных классов при смешении с природными полисахаридами, исследование реологии расплавов смесей, отличающихся типом и количеством введенного полисахарида. Изучено влияние особенностей строения цепи, типа заместителей в звене полисахарида на комплекс физико-химических свойств их смесей с синтетическими полимерами, определяющее способность систем к биоразложению.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ-УРАЛ (гранты №01-03-096454 и №04-03-96087), а также Американского фонда CRDF (гранты №REC-005 и ЕК-005-XI 2000-2004гг.) по направлению "Перспективные материалы".

Цель настоящей работы состояла в изучении совместимости компонентов смесей синтетических полимеров с природными полисахаридами, определении температурной зависимости реологических параметров смесей, характеризующих возможность их переработки в экологически чистые полимерные материалы, а также в исследовании характеристик, определяющих способность смесей к биоразложению.

В диссертации решались следующие конкретные задачи:

- определение термодинамических параметров взаимодействия компонентов смесей полимеров на основе синтетического сополиамида 6/66/610 (СПА) и полисахарида - хитозана;
- определение параметров вязкого течения расплавов смесей СПА/хитозан, сополимеров этилена с винилацетатом, отличающихся количеством винилацетатных групп в цепи (СЭВА-15, 24, 25) с крахмалом и пектинами при различных температурах;
- оценка способности изучаемых смесей к биоразложению с целью установления их пригодности для создания экологически безопасных материалов.

Научная новизна

- Впервые применены методы равновесной термодинамики для определения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии смешения синтетического полимера - сополиамида 6/66/610 и полисахарида хитозана.
- Впервые получены реологические характеристики расплавов смесей пектинов, хитозана и крахмала с синтетическими сополимерами различного химического строения: сополиамида 6/66/610 (СПА), СЭВА-15, СЭВА-24 и СЭВА-25 при разных температурах; определены теплоты активации вязкого течения смесей.
- Установлена взаимосвязь параметров биоразложения систем (оцененная по выделению CO_2 микроорганизмами почвы в присутствии плёнок смесей) и данных по влиянию полисахаридов на краевой угол смачивания ($\cos\theta$) плёнок смесей водой и равновесное набухание (α) в воде. Результаты могут быть использованы для оценки способности к биоразложению исследованных смесей и материалов на их основе.

Практическая значимость

Установленные закономерности термодинамики взаимодействия компонентов смеси синтетический сополимер (сополиамид)/полисахарид (хитозан) могут быть использованы для выбора термодинамически устойчивых композиций на основе исследуемых смесей.

Полученные результаты по вязкости расплавов смесей количественно соответствуют данным, известным для промышленных термопластов, что позволяет считать их пригодными для переработки на обычном технологическом оборудовании и рекомендовать исследованные смеси для получения экологически безопасных полимерных материалов.

Данные по биоразложению, смачиванию и водопоглощению плёнок смесей водой подтверждают возможность создания на их основе биоразлагаемых композиций для производства изделий кратковременного применения (материалы одноразового использования, плёнки и изделия бытового и сельскохозяйственного назначения).

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на международных и Всероссийских конференциях и семинарах: Всероссийском семинаре «Проблемы реологии полимерных и биомедицинских систем» (Саратов, 2001); Всероссийской конференции "Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе" (Республика Бурятия, Улан-Удэ, 2002); международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов 2003" (Москва, 2003); юбилейной научно-методической конференции "III Кирпичниковские чтения" (Казань, 2003); XI международной конференции по крахмалу "Москва – Краков" (Москва, 2003); IX международной конференции "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" (Плес, 2004); Всероссийской научной конференции молодых ученых и студентов "Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных исследований в регионах" (Краснодар, 2004); International conference "Theoretical aspects of polymeric nanostructures formation" (Tashkent, 2004); International congress "European Polymer Congress" (Moscow, 2005), XV международной конференции по химической термодинамике в России (Москва, 2005); International conference "GVC/DECHEMA Jahrestagung 2005" (Wiesbaden, 2005), Седьмой Всероссийской научно-практической конференции "Экологические проблемы промышленных регионов" (Екатеринбург, 2006).

Автор выносит на защиту:

- значения термодинамических параметров смешения (ΔG^m , ΔH^m , ΔS^m) компонентов смесей СПА (6/66/610) с хитозаном, определённые во всем диапазоне составов;
- температурную зависимость реологических параметров расплавов систем СПА(6/66/610)/хитозан, СЭВА-15, СЭВА-24 и СЭВА-25 с крахмалом и пектинами;
- экспериментально определённые величины краевого угла смачивания, равновесной степени набухания и количества CO_2 , выделенного микроорганизмами почвы в присутствии исследованных плёнок, характеризующие способность ряда плёнок смесей синтетических сополимеров с полисахаридами к биоразложению.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 20 работ, в том числе 2 в центральных Российских журналах, 1 статья издана за рубежом, 3 статьи в периодически издаваемых Всероссийских научных сборниках, а также в виде 14 тезисов докладов Всероссийских и международных конференций и семинаров.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 144 страницах и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, трёх глав по результатам исследования, заключения, выводов, списка литературы и приложения. Работа содержит 50 рисунков, 9 таблиц, 187 литературных ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы, её практическое и научное значение, сформулированы основные цели работы.

В первой главе описаны свойства полисахаридов (крахмала, хитозана, пектинов) как компонентов для создания потенциально биоразлагаемых смесей. Проведён анализ литературных данных по исследованию свойств смесей природных полисахаридов с синтетическими полимерами. Рассмотрены работы по реологии подобных смесей.

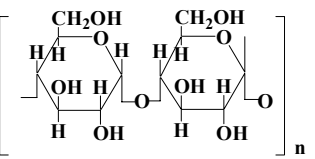
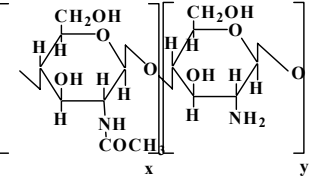
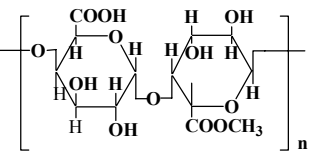
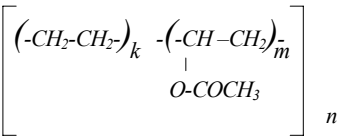
Во второй главе представлены характеристики объектов исследования, которыми являлись смеси СЭВА-15 и СЭВА-25 с крахмалом, СЭВА-15 и СЭВА-24 с пектинами, и смеси СПА с хитозаном. Характеристика исследуемых полимеров приведена в таблице 1. Объекты для реологических исследований представляли собой таблетки, сформованные методом горячего прессования из расплава (140°C , 15МПа). При исследовании водопоглощения объекты, содержащие СЭВА, представляли собой плёнки, которые готовили методом горячего прессования (140°C , 15МПа). Плёнки, содержащие СПА в смеси, для изучения водопоглощения и термодинамики взаимодействия компонентов смесей готовили методом полива из раствора полимеров в муравьиной кислоте.

В третьей главе описаны использованные в работе методы исследования смесей полимеров и компонентов смесей. В работе был применён ряд физических и физико-химических методов исследования:

- молекулярные массы рассчитывали по результатам измерения характеристических вязкостей $[\eta]$ растворов полимеров;
- определение размеров частиц полисахаридов и СПА проводили фракционным анализом по методу Фигуровского и ситовым методом;
- химическое строение пектинов оценивали по инфракрасным спектрам в области частот $400\text{--}4000\text{см}^{-1}$ с помощью ИК-Фурье спектрометра фирмы Perkin Elmer;
- степень кристалличности образцов определяли методом РФА в широких углах (2θ от 5 до 60°). Рентгенограммы снимали на дифрактографе ДРОН-2, используя излучение CuK_{α} , с длиной волны $1,542\text{\AA}$;
- температуры начала термического разложения крахмала и пектинов определяли на дериватографе Q-1500D, измерения вели в интервале температур $20\text{--}240^{\circ}\text{C}$;
- температуру плавления плёнок СПА и СЭВА определяли методом ДТА;
- структуру плёнок смесей исследовали методом прецизионной поляризационной микроскопии, используя микроскоп Olympus BX-51 при 40-кратном увеличении;

Таблица 1

Характеристики объектов исследования

Полимер	Звено цепи макромолекулы полимера	Марка или тип исследуемого полимера	Специальные характеристики полимеров	$T_{пл, 0}^{\circ}C$	$T_{разл, 0}^{\circ}C$	СК, %	$[\eta]$, дл/г при 25 ⁰ С	ММ
Крахмал	 амилоза	картофельный	23,9 ^[1]	-	210		0,68 в воде	
Хитозан	 	из хитина океанического криля	79 ^[2]	-	275	-	2,85 в ацетатном буфере	1,2·10 ⁵
Пектин		арбузный (П85-а)	85 ^{[3]*}	-	175	0	2,36 в воде	1,2·10 ⁶
		цитрусовый (П75-ц)	75 ^{[3]*}	-	160	15	1,14 в воде	5,0·10 ⁵
		яблочный (П75-я)	75 ^{[3]*}	-	170	20	1,56 в воде	7,3·10 ⁵
СЭВА-15		11407-027	15 ^[4]	92,6	-	27	0,72 в хлороформе	
СЭВА-24		115-117	24 ^[4]	77,0	-	16	0,68 в хлороформе	
СЭВА-25		11908-125	25 ^[4]	78,8	-	16	0,72 в хлороформе	
СПА 6/66/610	$-[(NH-(CH_2)_5-CO)_k-(NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO)_r-(NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_8-CO)_m]_n-$			135	-	12	0,49 в муравьиной кислоте	

*Охарактеризованы фирмами-изготовителями

¹ содержание амилозы в крахмале, %² содержание аминогрупп в хитозане, %³ степень этерификации пектинов, %⁴ содержание ВА групп в СЭВА, %

- термодинамику смешения сополиамида СПА 6/66/610 с хитозаном исследовали методом статической интервальной сорбции на высоковакуумной установке с весами Мак Бена. Интегральные теплоты смешения индивидуальных полимеров и их смесей с растворителем определяли с помощью микрокалориметра типа Кальве;
- вязкость расплавов полимеров и их смесей измеряли на капиллярном микровискозиметре МВ-2 (соотношение длины капилляра к радиусу $L/R=25$ и 42);
- молекулярную подвижность компонентов смесей СЭВА-25/крахмал оценивали методом диэлектрической спектроскопии (диапазон частот 70-170кГц);
- биоразложение оценивали хроматографически по выделению CO_2 из плёнок смесей и потере их массы во влажной почве; по измерению контактного угла смачивания плёнок водой и их водопоглощению при набухании в жидкой и парообразной фазе воды.

Все расчёты вели с использованием стандартных пакетов программ РС.

Экспериментальные результаты описаны в трёх последующих главах.

Четвёртая глава посвящена изучению структуры и термодинамическим исследованиям, которые были проведены прецизионной поляризационной микроскопией и сорбционным и калориметрическими методами, соответственно.

4. Морфология и термодинамические свойства смесей синтетические сополимеров с полисахаридами

4.1. Морфология систем синтетический сополимер/полисахарид

Микроскопические исследования полученных плёнок показали, что смеси СЭВА/полисахариды любых составов были гетерогенными. Смеси СПА/хитозан с содержанием сополимера $\varphi_2 > 0,5$ были гетерогенны, с чётко видимыми структурами частично-кристаллического сополиамида, а при преобладании хитозана – прозрачны и гомогенны (рис.1).

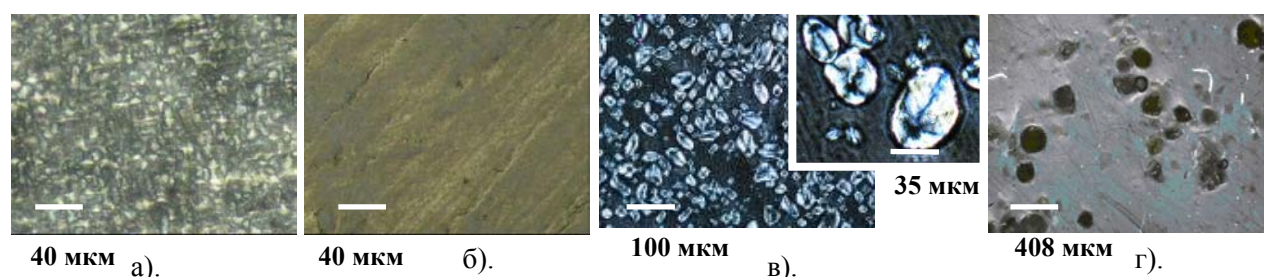


Рис.1. Микрофотографии систем СПА/хитозан, состава: 90/10 (а), 10/90 (б) и систем СЭВА-25/крахмал состава 50/50 (в), СЭВА-24/арбузный пектин состава 80/20 (г).

Изучение термодинамики совместимости смесей было проведено на примере системы СПА/хитозан имеющей как гетерогенную, так и гомогенную область составов. В качестве общего растворителя использовали ледяную муравьиную кислоту. Для других систем синтетический сополимер/полисахарид (СЭВА/крахмал, СЭВА/пектины) термодинамические исследования не были проведены в связи с отсутствием для них общего растворителя, т.к. природа и структура полисахаридов и синтетического сополимера СЭВА сильно отличалась. Полисахарид в этих системах образовывал отдельную фазу, являясь наполнителем, который вводили для улучшения способности смесей к биоразложению.

4.2. Термодинамические свойства смесей на основе сополиамида и хитозана

Полученные изотермы сорбции паров муравьиной кислоты хитозаном, СПА и их смесями при 25⁰С имели вид, типичный для полимерных систем (рис.2), которые описываются теорией Флори-Хаггинса. Возможные причины подчинения данной системы этой теории рассмотрены в работе.

Полученные сорбционные данные были использованы для расчёта изменения термодинамических функций (химического потенциала растворителя ($\Delta\mu_1$) и полимера ($\Delta\mu_2$), энергии Гиббса смешения полимеров с растворителем (Δg_m)) при образовании растворов СПА и его смесей с хитозаном в общем растворителе по формулам:

$$\Delta\mu_1 = \frac{RT}{M_1} \ln \frac{p_1}{p_1^0} \quad (1), \quad \Delta\mu_2 = - \int_{-\infty}^{\Delta\mu_1} \frac{\omega_1}{\omega_2} d\Delta\mu_1 \quad (2),$$

$$\omega_2 = \frac{1}{\frac{\omega_1}{\omega_2} + 1} \quad (3), \quad \Delta g_m = \omega_1 \Delta\mu_1 + \omega_2 \Delta\mu_2 \quad (4),$$

где ω_1 и ω_2 - массовые доли муравьиной кислоты и полимерного компонента в растворах.

Полученные величины энергии Гиббса лежат в области отрицательных значений функций (табл.2), что свидетельствует о самопроизвольности протекания процесса растворения компонентов смеси в муравьиной кислоте и хорошем сродстве полимеров и их смесей к растворителю. Это также подтверждают параметры взаимодействия компонентов χ , рассчитанные по уравнению Флори-Хаггинса (5), которые также имеют отрицательные значения для всех составов смесей.

$$\Delta\mu_1 = RT(\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi\varphi_2^2) \quad (5), \text{ где } \varphi_2\text{-объёмная доля полимера в растворе.}$$

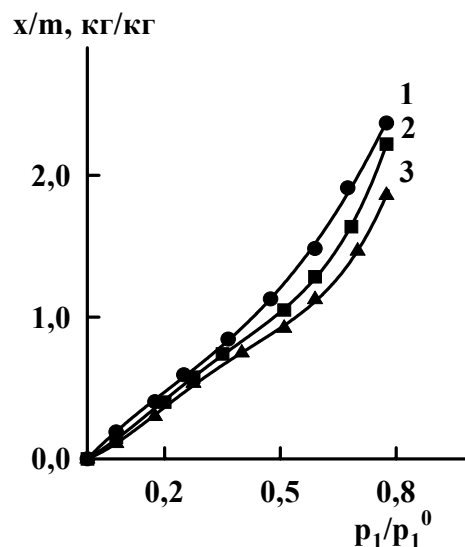


Рис.2. Изотермы сорбции паров муравьиной кислоты образцами смесей СПА/хитозан составов: 0/100 (1), 70/30 (2), 100/0 (3) при 25⁰С.

Таблица 2

Значения термодинамических величин для смесей СПА/ хитозан-НСООН

Состав смеси СПА/ хитозан	$\Delta g_{m \text{ мин}}$, Дж/г	Параметр взаимодействия χ	$\Delta\mu_2^\infty$, Дж/г
100/0	-41,1	-1,79	-109
90/10	-44,5	-1,93	-116
70/30	-43,8	-2,09	-125
50/50	-39,8	-1,57	-98
30/70	-41,3	-1,56	-98
20/80	-40,9	-1,95	-119
0/100	-48,0	-2,56	-152

Для непосредственной оценки энергии взаимодействия компонентов смеси были проведены калориметрические исследования.

Величины энтальпий растворения полимеров ($\Delta H_{\text{раств}}$) и их смесей в избытке растворителя во всей области составов имеют очень большие отрицательные значения $\Delta H_{\text{раств}}$ (рис.3), что говорит о хорошем взаимодействии компонентов и их смесей с растворителем. Большие отрицательные значения энтальпии растворения всех изученных систем свидетельствуют об образовании при растворении прочных межмолекулярных контактов полимеров с растворителем. Последние возникают за счёт образования водородных связей между $-COOH$ группами муравьиной кислоты и $-OH$, $-NH_2$, $-NHCO$ - группами хитозана и сополиамида. Отрицательные отклонения от линии аддитивности свидетельствуют о лучшем взаимодействии полимеров с растворителем, а положительные – о лучшем взаимодействии полимеров друг с другом.

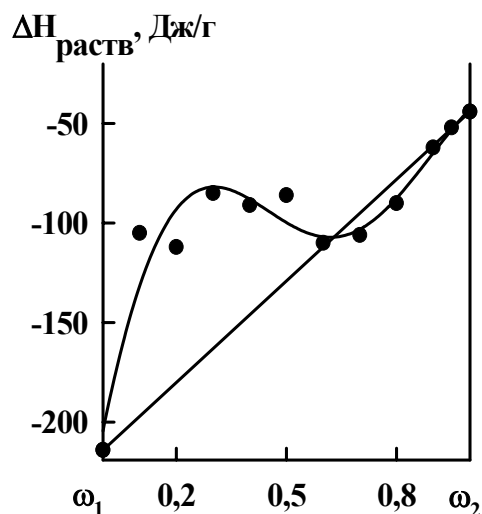


Рис.3. Энтальпия растворения СПА, хитозана и их смесей в муравьиной кислоте при 25⁰С.

Используя значения энергии Гиббса и энтальпии смешения полимеров с растворителем, с помощью термодинамического цикла (рис.4) по формулам (6, 7, 8) были рассчитаны энергии Гиббса и энтальпии смешения полимеров друг с другом.

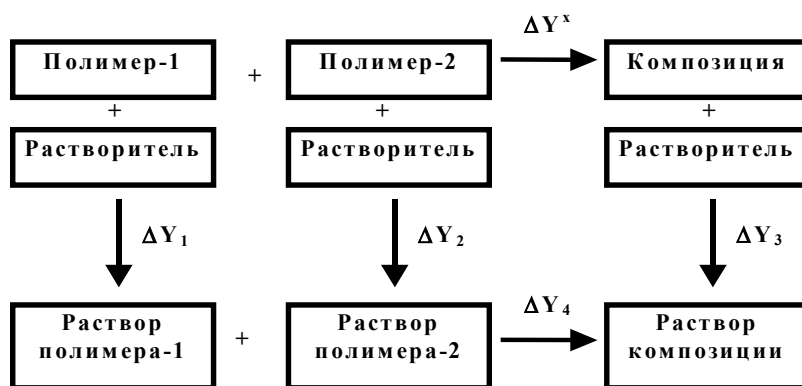


Рис.4. Термодинамический цикл, где ΔY -термодинамическая функция (энергия Гиббса, энтальпия) смешения полимеров (или композиции) с растворителем.

$$\Delta G^m = (\omega_1 \Delta \mu_{\text{хитозана}}^\infty + \omega_2 \Delta \mu_{\text{СПА}}^\infty) - \Delta \mu_2^\infty \quad (6), \quad \Delta \mu^\infty = RT(\chi - 1) \quad (7)$$

$$\Delta H^m = (\omega_1 \Delta H_{\text{хитозана}} + \omega_2 \Delta H_{\text{СПА}}) - \Delta H_{\text{смеси}} \quad (8)$$

Располагая полученными величинами ΔG^m и ΔH^m , по известному уравнению (9) были рассчитаны энтропии смешения СПА с хитозаном в смесях различного состава.

$$\Delta G^m = \Delta H^m - T\Delta S^m \quad (9)$$

Для всех термодинамических функций смешения полимеров наблюдается знакопеременный характер изменения во всей исследуемой области составов (рис.5). Наибольшие отрицательные величины при смешении полимеров обнаружены в смесях с преобладанием хитозана. Смешение происходит за счёт возникновения специфического взаимодействия при образовании водородных связей между группами хитозана и СПА. Это приводит к преобладанию энергетической составляющей при растворении $|\Delta H^m| > |T\Delta S^m|$. Сильное взаимодействие вызывает взаимную ориентацию макромолекул компонентов и ведёт к отрицательному значению $T\Delta S^m$.

Другой возможной причиной отрицательных значений $T\Delta S^m$ может являться особенность структуры компонентов смеси. Исследованный в работе хитозан представлял собой аморфный полимер, который находится при 25⁰С в стеклообразном состоянии. СПА – частично кристаллический полимер, имеет гибкую цепь и меньшую длину цепи, чем хитозан, что даёт возможность рассматривать его как своего рода полимерный пластификатор, внедряющийся при смешении компонентов в стеклообразную структуру хитозана. Известно, что пластификация стеклообразного полимера часто характеризуется отрицательными значениями энтальпии смешения. Энтропия смешения в этом случае также отрицательна.

Полученные значения термодинамических функций смешения компонентов в области смесей, обогащённых хитозаном ($\omega_2 \text{ СПА} < 0,5$), свидетельствуют о термодинамической совместимости компонентов. Напротив, смеси, обогащенные СПА ($\omega_2 \text{ СПА} > 0,5$), образуются при ΔG^m и $\Delta H^m > 0$, с затратой энергии, компоненты несовместимы. Полученные термодинамические данные соответствуют результатам изучения морфологии систем: в несовместимых областях состава системы гетерогенны, а в совместимых – гомогенны.

5. Реологические свойства смесей на основе сополимеров СПА, СЭВА и полисахаридов

5.1. Реологические свойства систем СЭВА/крахмал

Реологические кривые были получены для систем, содержащих от 0 до 50 мас% полисахарида в смеси с синтетическим полимером при нескольких температурах. На рис.6 и 7 показаны типичные реологические кривые СЭВА-15, СЭВА-25 и их смесей с крахмалом (10мас%) при одной температуре (110⁰С), а также при четырёх температурах на примере одного состава системы СЭВА-25/крахмал. Реологические кривые имеют вид, типичный для полимерных систем с неньютоновским характером течения. Для всех систем течение начиналось лишь при приложении определённого напряжения сдвига (τ), что характерно для структурированных систем. При добавлении крахмала скорость сдвига ($\dot{\gamma}$) уменьшалась, что

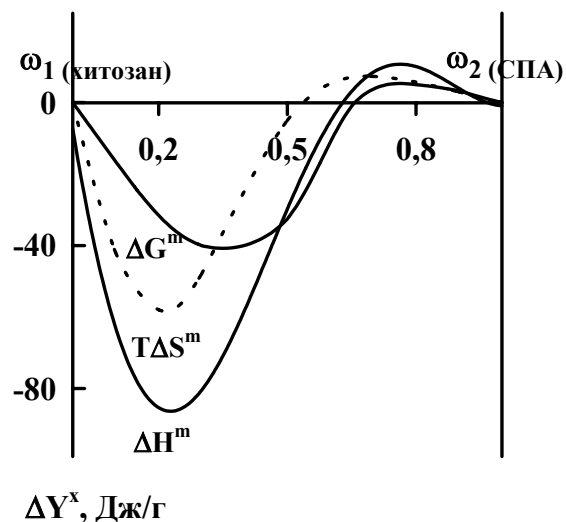


Рис.5. Концентрационная зависимость энергии Гиббса, энтальпии и энтропии смешения СПА с хитозаном при 25⁰С.

свидетельствует о затруднении течения. Увеличение температуры способствовало росту интенсивности течения систем.

Используя полученные данные, по уравнению Ньютона были рассчитаны значения вязкостей (η) расплавов смесей (рис.8). Полученная зависимость подтверждает неньютоновский характер течения, т.к. вязкость зависит от напряжения сдвига. Полисахариды являются высокомолекулярными, жесткоцепными полимерами, поэтому введение их в матрицу гибкоцепных синтетических полимеров (СЭВА и СПА) приводит к росту вязкости. Из рис.8 и 9 хорошо видно, что системы, содержащие СЭВА-15, обладают большим чем СЭВА-25 значением вязкости, поскольку они содержат полимер с большим числом неполярных звеньев $-CH_2-CH_2-$, имеют более высокую $T_{пл}$ и $T_{тек}$. Концентрационная зависимость вязкости расплавов при нескольких температурах, показывает, как увеличение температуры уменьшает значения вязкости смесей (рис.9).

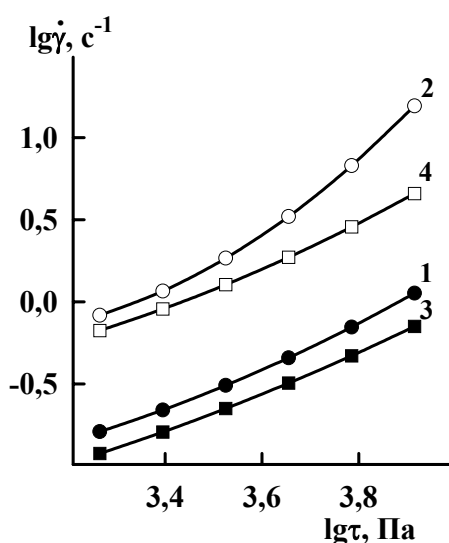


Рис.6. Кривые течения СЭВА-15 (1), СЭВА-25 (2), и их смесей с крахмалом 10мас% (3, 4 соответственно) при 110°C.

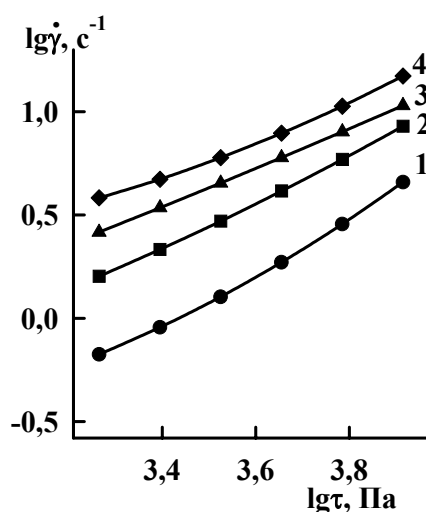


Рис.7. Кривые течения смеси СЭВА-25/крахмал состава 90/10 при 110 (1), 120 (2), 130 (3) и 140°C (4).

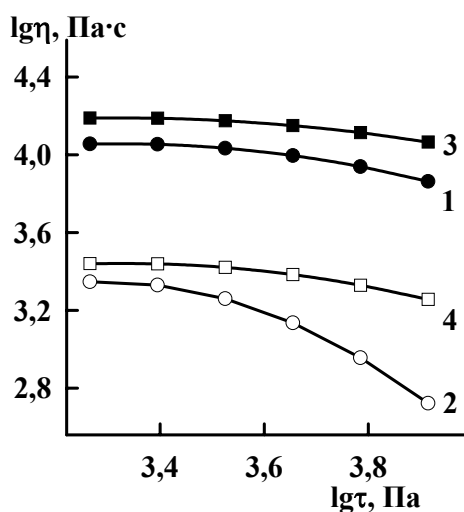


Рис.8. Зависимость вязкости от напряжения сдвига для СЭВА-15 (1), СЭВА-25 (2) и их смесей с крахмалом 10мас% (3, 4 соответственно) при 110°C.

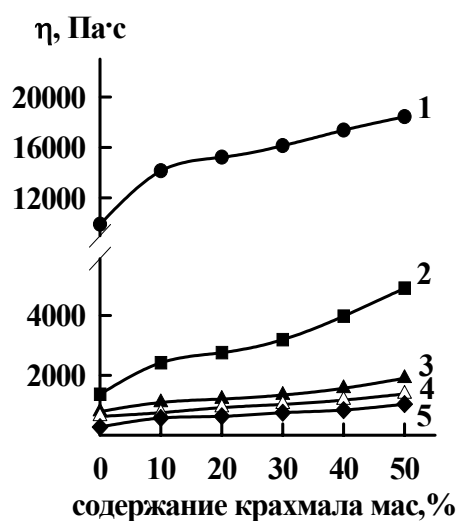


Рис.9. Концентрационная зависимость вязкости смесей СЭВА-15/крахмал при 110°C (1) и СЭВА-25/крахмал при 110 (2), 120 (3), 130 (4) и 140°C (5) (~5000Па).

Для систем СЭВА-25/крахмал были получены реологические кривые при четырёх температурах 110, 120, 130 и 140⁰С, что позволило рассчитать значения теплоты активации вязкого течения (ΔH_η) по уравнению Френкеля-Эйринга (9):

$$\lg \eta = \lg A + \frac{\Delta H_\eta}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} \quad (9)$$

Значения ΔH_η увеличиваются с ростом содержания крахмала (рис. 10), что свидетельствует о затруднении течения расплава смесей. Это связано со взаимодействием частиц крахмала и полярных групп СЭВА, которое в гетерогенной системе происходит, очевидно, на границе фаз между набухшим в пластификаторе крахмалом и матричным СЭВА, за счет образования точечных контактов по типу водородной связи $-OH...O=C<$ между гидроксильными группами молекул крахмала и атомом кислорода ацетатных групп СЭВА.

Затруднение молекулярного движения при введении крахмала в СЭВА подтверждается данными диэлектрической спектроскопии, приведенными в диссертации.

Добавление крахмала к системе изменяет положение максимума $\text{tg} \delta$, сдвигая его в область более высоких температур, и увеличивает энергию активации процесса дипольно-ориентационной поляризации в исследованной системе, что подтверждает факт затруднения сегментального движения в системе.

5.2. Реологические свойства систем СЭВА/ пектины

Реологические исследования для систем СЭВА/пектины показали также, как и в случае смесей с крахмалом, неньютоновский характер течения. Влияние на вязкость расплавов систем молекулярной массы компонентов было изучено на примере смесей СЭВА-24 с пектинами (рис.11). Из рис.11 видно, что значения вязкостей смесей СЭВА-24/пектины тем выше, чем выше молекулярная масса использованного пектина (см. табл.1). Хорошо видно, что большее влияние на вязкости смесей оказывает матрица синтетического полимера. Как и в случае смесей с крахмалом, величины вязкостей смесей с СЭВА-15 на порядок выше, чем с СЭВА-24, содержащих один и тот же пектин.

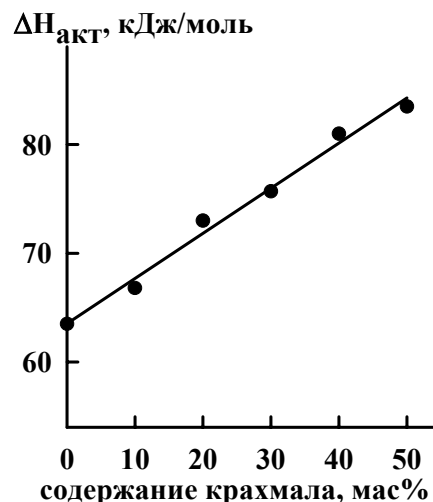


Рис.10. Концентрационная зависимость теплоты активации вязкого течения расплавов смесей СЭВА-25/крахмал (~5000 Па).

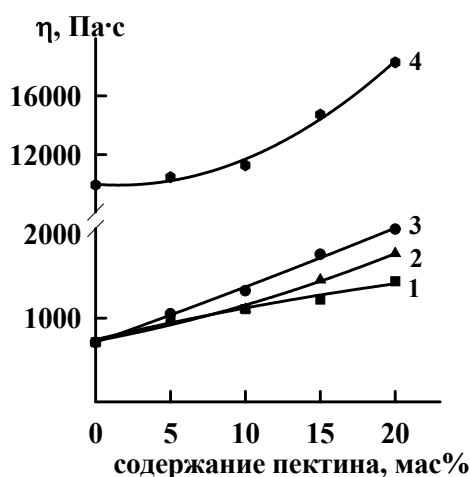


Рис.11. Концентрационная зависимость вязкости расплавов смесей СЭВА-24/пектины: П75-ц (1), П75-я (2), П85-а (3) и СЭВА-15 с пектином П85-а (4) при 110⁰С (~2100 Па).

5.3. Реологические свойства систем СПА/хитозан

Третьей системой для изучения реологии расплавов являлись смеси СПА с хитозаном, которые были частично совместимы (см. п. 4.1, 4.2). Реологические кривые течения имели, как и в случае с гетерогенными системами СЭВА/полисахариды, неньютоновский характер течения. Однако, в отличие от гетерогенных систем, в частично-совместимой системе СПА/хитозан обнаружили нелинейную концентрационную зависимость вязкости от состава (рис.12): вначале наблюдается монотонное увеличение вязкости, а затем резкое её увеличение. Сопоставляя термодинамические и реологические исследования данной системы, можно заключить, что именно в этом диапазоне составов имеет место тенденция к смене знака энергии Гиббса смешения, т.е. переход от образования несовместимых систем к совместимым. Это и обуславливает увеличение вязкости смесей. Измерения вязкости расплавов смесей СПА с хитозаном проводили при четырех температурах в области 150-170⁰С, что позволило рассчитать ΔH_{η} расплавов по уравнению Френкеля-Эйринга (9). Видно (рис.13), что значения ΔH_{η} растут с увеличением содержания хитозана в смеси. Это связано с введением в систему более высокомолекулярного компонента и возможностью образования межмолекулярных водородных связей $-NH_2...O=C<$ между хитозаном и сополиамидом.

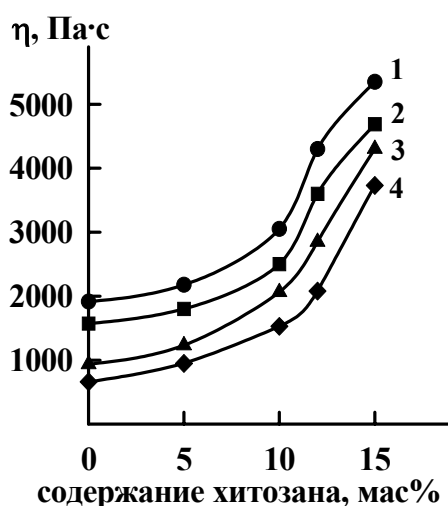


Рис.12. Концентрационная зависимость вязкости расплавов смесей СПА/хитозан при температурах 150 (1), 155 (2), 160 (3), 170⁰С (4) хитозан (~5000 Па).

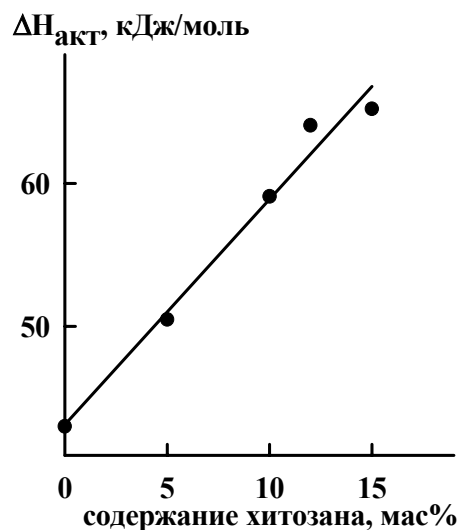


Рис.13. Концентрационная зависимость теплоты активации вязкого течения расплавов смесей СПА/хитозан (~5000 Па).

Полученные численные значения вязкостей для всех изученных систем на основе смесей синтетических полимеров (СЭВА, СПА) с различными полисахаридами (крахмал, пектины, хитозан) соответствуют величинам, известным для используемых в промышленности термопластов, что свидетельствует о возможности переработки таких смесей в различные изделия.

6. Оценка способности смесей к биоразложению

6.1. Оценка биоразложения плёнок с помощью прямых методов

Биоразложение оценивали прямыми методами – хроматографически¹, по выделению углекислого газа (CO_2) микроорганизмами почвы, и по потере массы плёнок в водно-почвенной среде.

Кинетические кривые выделения CO_2 в процессе биоразложения плёнок СЭВА/крахмал в водно-почвенной среде имеют вид, характерный для кинетических кривых, наблюдаемых для других полимерных систем в процессе биоразложения (рис.14). Видно, что при добавлении крахмала процесс газовой выделения идёт более интенсивно, т.к. микроорганизмы начинают использовать крахмальный компонент полимерной смеси для питания, это свидетельствует о биоразложении плёнок. Больше выделение CO_2 наблюдается в среде, содержащей СЭВА-25/крахмал, т.к. он является более полярным сополимером, что способствует лучшему контакту полимеров на границе фазы протеканию процесса биоразложения в гранулах набухшего в воде крахмала.

Оценка биоразложения по потере массы плёнок была проведена в водно-почвенной среде для всех образцов. Плёнки на основе частично совместимой смеси СПА/хитозан потеряли свою сплошность за одни сутки, т.е. были полностью биоразлагаемы.

Плёнки на основе гетерогенных смесей СЭВА/полисахариды теряли свою массу постепенно (рис.15). Смесей, содержащие более гидрофильный компонент (пектин) теряли массу более интенсивно, что свидетельствует о большей скорости биоразложения. Смесей СЭВА/крахмал, содержащие более полярную матрицу имели большую скорость биоразложения при одинаковом полисахариде.

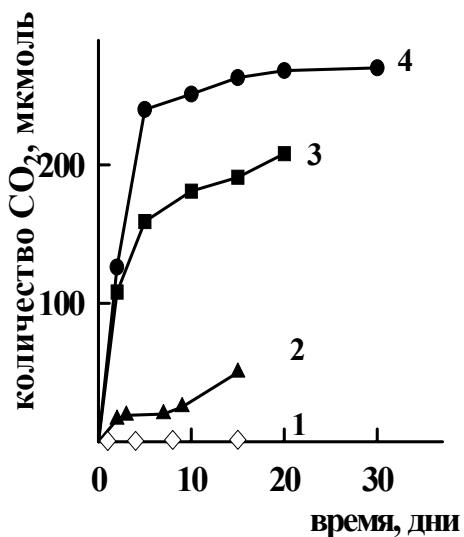


Рис.14. Кинетические кривые биоразложения в системах: вода (1), почва (2), плёнки смесей СЭВА-15 (3) и СЭВА-25 (4) с крахмалом (состав 80/20).

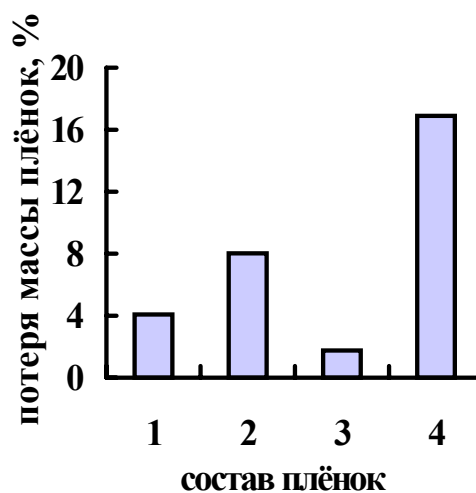


Рис.15. Потеря массы плёнок смесей за 14 дней: СЭВА-25/ крахмал – 80/20 (1), СЭВА-25/ крахмал – 60/40 (2), СЭВА-15/ крахмал – 60/40 (3), СЭВА-24/ пектин – 80/20 (4).

¹ Измерения проведены в институте проблем бактериальной и химической защиты Труфановой Е.И.

6.2. Оценка биоразложения плёнок с помощью косвенных методов

Прямые методы оценки способности плёнок к биоразложению требуют длительного времени, наличия специального оборудования. Можно подойти к решению этой проблемы путём применения более простых косвенных методов оценки биоразложения.

Известно, что все процессы биоразложения в окружающей среде проходят в присутствии влаги, поэтому были применены методы, основанные на изучение взаимодействия плёнок с водой.

6.2.1. Смачивание смесей СЭВА/ крахмал водой

Поскольку взаимодействие плёночного материала и воды начинается с его поверхности, было изучено смачивание плёнок водой на примере смесей СЭВА-25/крахмал.

Смачивание плёнок СЭВА-15, СЭВА-25 и смесей СЭВА-25/крахмал водой оценивали по значениям краевых углов смачивания (θ) (табл.3). Все плёнки смачиваются водой, т.к. $\theta < 90^\circ$. Смачивание водой плёнок смесей СЭВА, содержащих большее количество полярных ВА групп, выше, что связано с большей гидрофильностью полимера, которая способствует улучшению контакта его поверхности с водой. Улучшение смачивания наблюдается также за счёт добавления в СЭВА пластификатора триацетина и крахмала, что увеличивает общую полярность плёнок и они становятся ещё более гидрофильными. Рассчитанные по уравнению Юнга-Дюпре (10) по данным смачивания значения работы адгезии ($W_{адг}$) воды к полимерным плёнкам растут с увеличением содержания крахмала в смеси.

Таблица 3

Основные характеристики смачивания плёнок смесей СЭВА-25/крахмал водой

Полимерная плёнка	$\theta,^\circ$	$W_{адг}, \text{Дж/м}^2$
СЭВА-15	83,2	0,081
СЭВА-25	78,1	0,088
СЭВА-25+ пластификатор (ТА+вода)	75,3	0,091
СЭВА-25/ крахмал 90/10	72,9	0,094
СЭВА-25/ крахмал 80/20	70,5	0,097
СЭВА-25/ крахмал 70/30	69,4	0,098
СЭВА-25/ крахмал 60/40	65,7	0,103
СЭВА-25/ крахмал 50/50	63,1	0,106

$W_{адг} = \sigma \cdot (1 + \cos \theta)$ (10), где σ – поверхностное натяжение воды.

Рост адгезионных параметров способствует биоразложению плёнок.

6.2.2. Водопоглощение смесей СЭВА/ крахмал (из паровой фазы воды)

Для изучения поведения плёнок в окружающей среде в условиях различной влажности были проведены исследования водопоглощения плёнок в парах H_2O .

Кинетические кривые набухания (рис.16) для смесей СЭВА-25/крахмал при разных относительных давлениях паров воды p/p_0 , показанные для одного из исследованных составов, имеют вид, характерный для систем, компоненты которых ограниченно набухают. Увеличение относительного давления пара воды способствует увеличению степени набухания. Для всех систем по полученным данным равновесного набухания плёнок при разных относительных давлениях (p/p_0) построены изотермы сорбции воды (рис.17), которые имеют вид, характерный для плотно упакованных, стеклообразных или частично –кристаллических полимеров, взаимодействующих с водой. Образцы СЭВА поглощают воду незначительно, они главным образом адсорбируют воду на поверхности. Увеличение содержания крахмала в смеси

СЭВА/крахмал ведёт к росту степени набухания (α) системы, поскольку крахмал повышает гидрофильность системы. Для систем, содержащих СЭВА-15, степень набухания на порядок меньше, чем смесей содержащих СЭВА-25, что обусловлено меньшим количеством полярных ВА-групп, которые обеспечивают сродство к воде.

Если провести линию аддитивности (рис.18), соединяющую α крахмала и начальную точку набухания систем, то видно, что водопоглощение системы СЭВА-25/крахмал идёт за счёт добавления крахмала, поскольку сам СЭВА-25 практически не набухает в воде.

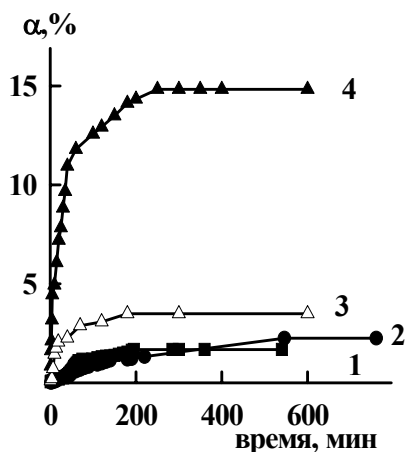


Рис.16. Кинетические кривые водопоглощения плёнок смесей СЭВА-25/крахмал состава 50/50 при давлениях пара воды p/p_0 : 0,10 (1), 0,42 (2), 0,75 (3), 0,97 (4). 25°C.

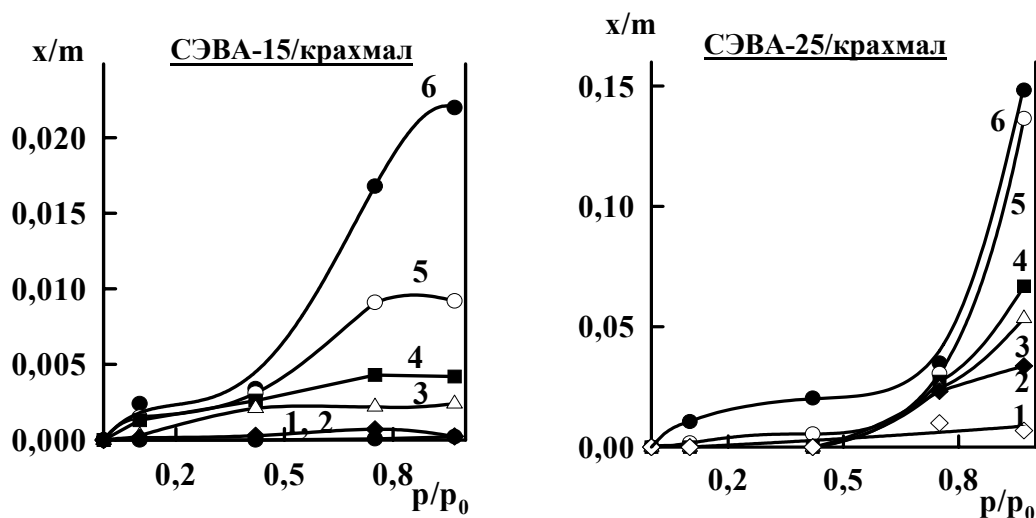


Рис.17. Изотермы сорбции паров воды плёнками смесей СЭВА/крахмал составов: 100/0 (1), 90/10 (2), 80/20 (3), 70/30 (4), 60/40 (5), 50/50 (6). 25°C.

Однако кривые водопоглощения системы СЭВА-15/крахмал расположены значительно ниже этой линии. Это может быть обусловлено большей кристалличностью образца СЭВА-15, и наличием в цепи полимера большего количества неполярных полиэтиленовых фрагментов по сравнению с СЭВА-25, что затрудняет доступ воды к частицам крахмала.

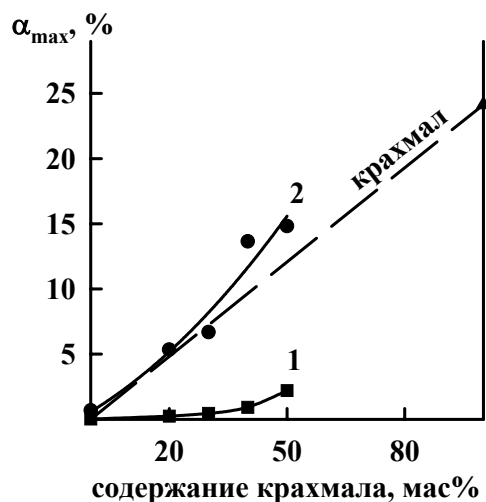


Рис.18. Концентрационная зависимость максимальной степени набухания плёнок смесей СЭВА-15/крахмал (1) и СЭВА-25/крахмал (2) ($p/p_0=0,97$). 25°C.

6.2.3. Водопоглощение смесей синтетический полимер/полисахарид (из жидкой фазы воды)

Полученные кинетические кривые водопоглощения плёнок смесей СЭВА/крахмал из жидкой фазы воды выглядят подобным образом, что и из паров (рис.19). Наблюдается аналогичная закономерность, что и при поглощении паров воды.

Было изучено набухание плёнок из жидкой фазы воды, для других исследованных смесей СЭВА-24/пектин (П85-а) и СПА/хитозан (рис.20). Введение полисахаридов в смеси также приводило к увеличению степени набухания систем.

При сопоставлении всех данных по водопоглощению смесей синтетический полимер/полисахарид, для одного состава (90/10), видно, что на процесс водопоглощения влияет как сама синтетическая матрица, так и входящий в структуру плёнок полисахарид (рис.21). Наличие более полярных и гидрофильных компонентов увеличивает водопоглощение. При одинаковом полисахариде в смеси (крахмал), значения α тем больше, чем более полярна синтетическая матрица системы (СЭВА-25). И наоборот, при одинаковой синтетической матрице значения α тем больше, чем более полярна добавка. Из сравнения данных по водопоглощению смесей СЭВА с крахмалом и пектином (при одинаковой природе синтетической матрицы) видно, что смеси на основе более гидрофильного пектина, имеющего полярные ионогенные группы $-COOH$, поглощают большее количество воды, чем смеси, содержащие крахмал.

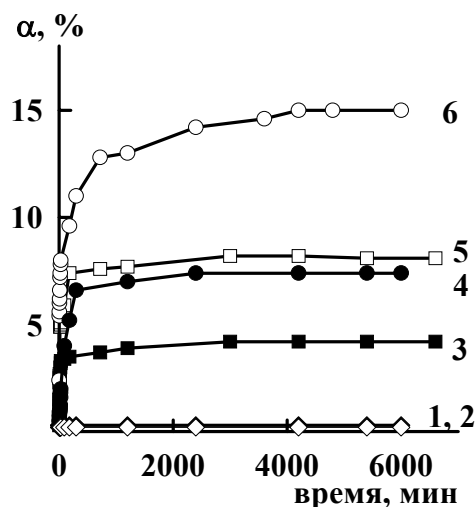


Рис.19. Кинетические кривые водопоглощения плёнок СЭВА-15 (1) и СЭВА-25 (2) и их смесей с крахмалом 10мас% (3) и (4) и 20мас% (5) и (6) соответственно. 25°C.

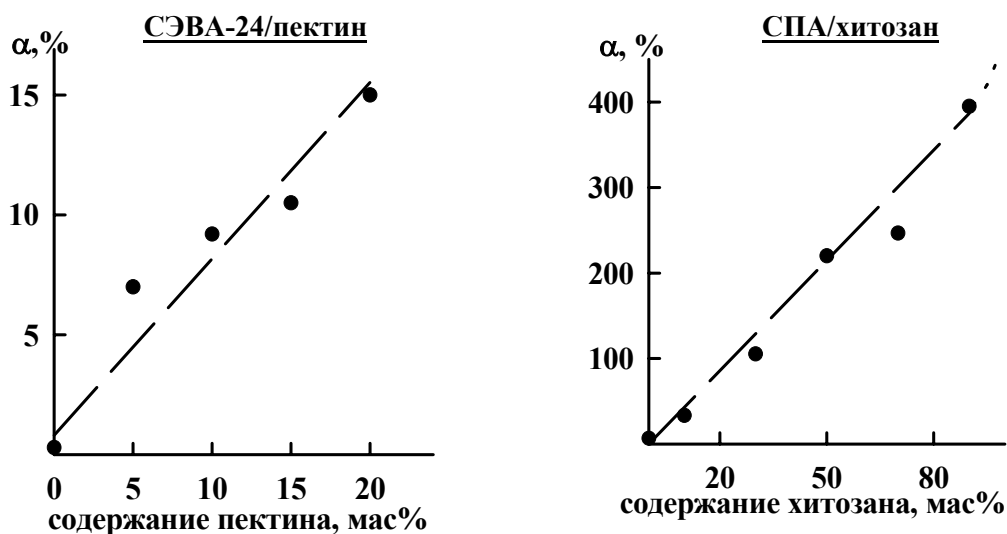


Рис.20. Концентрационные зависимости максимальной степени набухания плёнок смесей. 25°C.

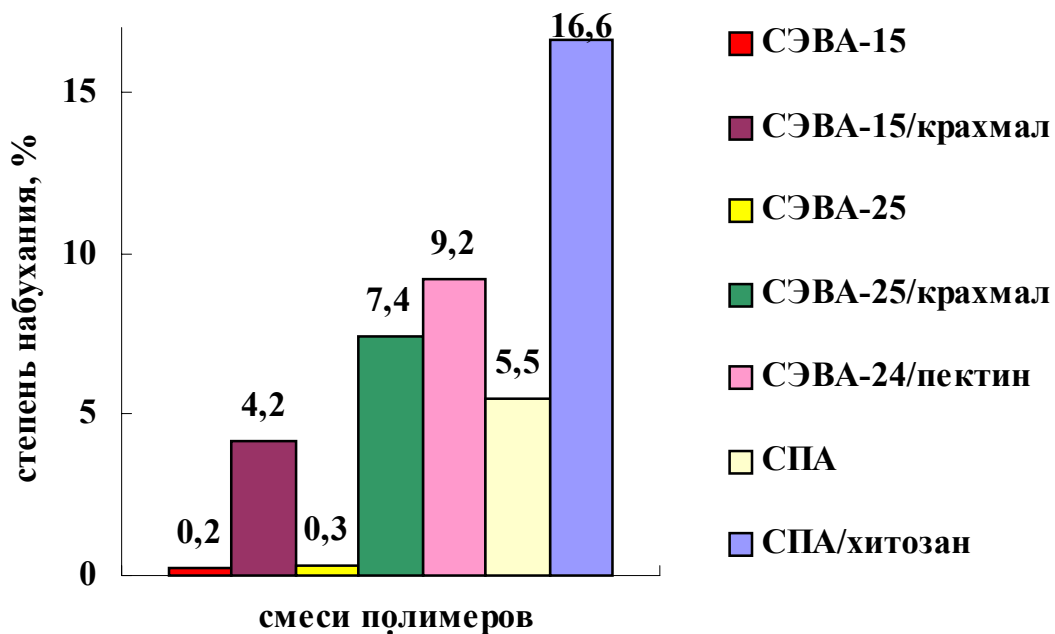


Рис.21. Равновесная степень набухания в воде плёнок смесей исследованных синтетических полимеров с природными полисахаридами (состав смесей 90/10 мас%). 25⁰С.

Таким образом, полученные данные по смачиванию, водопоглощению и биоразложению всех изученных систем свидетельствуют о симбатности изменения всех полученных величин, характеризующих процессы, протекающие при контакте полимерных плёнок с водой. Они показывают, что по изучению водопоглощения систем синтетический полимер/природный полисахарид можно оценивать потенциальную способность к биоразложению таких полимерных материалов, что даёт возможность сделать заключение о пригодности исследуемых систем для создания экологически безопасных материалов.

Заключение

На основании изучения термодинамики смешения компонентов, реологии расплавов смесей и оценки способности к биоразложению плёнок, полученных из смесей синтетических сополимеров (СПА, СЭВА) с природными полисахаридами различного строения (крахмал, хитозан, пектины) можно сделать вывод о возможности создания на их основе полимерных биоразлагаемых материалов.

Результаты исследования взаимодействия смесей СПА с хитозаном с общим растворителем - муравьиной кислотой, рассчитанные на их основе по термодинамическому циклу термодинамические параметры смешения полимерных компонентов друг с другом позволили определить области существования термодинамически равновесных составов. В смесях, обогащённых хитозаном, наблюдали отрицательные значения термодинамических параметров смешения полимеров друг с другом, что свидетельствует о термодинамической совместимости компонентов в этой области составов. Системы, содержащие большее количество СПА ($\omega_2 > 0,5$), являются несовместимыми: они образуются с затратой энергии, несопроизвольно (ΔG^m и $\Delta H^m > 0$).

Анализ полученных реологических данных показывает, что все исследованные смеси СПА/хитозан, СЭВА-15 и СЭВА-25/крахмал и СЭВА-24/пектины в широкой области составов ведут себя как неньютоновские жидкости. По мере добавления к синтетическому компоненту природного полисахарида (от 5 до 50 мас%) текучесть систем уменьшается, а вязкость и теплота активации вязкого течения смесей возрастают. Численные значения вязкости расплавов и общие закономерности реологического поведения исследованных систем, сопоставимы с данными, характерными для течения расплавов промышленных термопластов при их формовании, что может быть использовано при переработке таких смесей в биоразлагаемые полимерные композиции.

Сопоставление результатов исследования биоразложения полученных смесей полимеров, поведения их в водной среде показывает, что введение полисахаридов в матрицу синтетического сополимера приводит к образованию более гидрофильных систем, способных лучше смачиваться водой и набухать в ней, что благоприятствует биоразложению всех полученных полимерных композиций в окружающей среде.

Таким образом, комплекс проведённых исследований свойств смесей синтетических сополимеров промышленного производства с полисахаридами (крахмал, хитозан, пектины) свидетельствует о перспективности их использования в качестве основы для создания биоразлагаемых, экологически безопасных материалов и получения из них изделий, склонных к разложению в природных условиях после использования.

Выводы

1. Методами калориметрии, статической интервальной сорбции, реологии расплавов, диэлектрической спектроскопии, а также методами оценки смачивания и набухания плёнок полимеров проведено комплексное исследование 7 систем на основе смесей синтетических сополимеров этилена с винилацетатом (СЭВА-15, 24, 25) и сополиамида (СПА 6/66/610) с полисахаридами - крахмалом, хитозаном, пектинами. В широкой области составов изучена термодинамика межмолекулярных взаимодействий систем (на примере системы СПА/хитозан), определены реологические характеристики расплавов систем и оценена их способность к биоразложению.
2. Впервые для системы синтетический сополимер/природный полисахарид (сополиамид (6/66/610)/ хитозан) во всей области составов получены концентрационные зависимости термодинамических функций смешения (энергии Гиббса, энтальпии и энтропии) полимерных компонентов.

Смеси, обогащённые хитозаном, совместимы: наблюдаются отрицательные значения термодинамических параметров смешения, что свидетельствует о сильном взаимодействии компонентов ($\Delta H^m < 0$) и преобладании в энергии Гиббса энергетической составляющей над энтропийным вкладом ($|\Delta H^m| > |T\Delta S^m|$) смешения. Смеси, обогащённые сополиамидом ($\omega_2 > 0,5$), несовместимы, они не образуются самопроизвольно ($\Delta G^m > 0$, $\Delta H^m > 0$).

Результаты термодинамических исследований находятся в полном согласии с данными по морфологии изучаемых смесей.

3. Показано, что расплавы гетерогенных смесей сополимеров (СЭВА, СПА) с полисахаридами (крахмалом, пектинами, хитозаном) являются неньютоновскими системами. Вязкость и теплота активации вязкого течения смесей растут с увеличением концентрации полисахарида в системе.
4. Измеренные величины вязкости всех смесей синтетических сополимеров различного строения (СЭВА-15, 24, 25; СПА) с полисахаридами находятся в пределах, характерных для течения расплавов промышленных термопластов при их формовании, что может служить основанием для рекомендации изученных смесей для получения экологически безопасных материалов.
5. Показано, что оценка гидрофильности смесей синтетических сополимеров с полисахаридами по контактному углу смачивания и водопоглощению хорошо согласуется с результатами прямого измерения биоразложения (хроматографическое определение газовыделения CO_2 , определение потери массы плёнок при захоронении в почву) и поэтому могут быть рекомендованы для определения потенциальной способности систем к биоразложению.
6. Результаты исследования реологии расплавов смесей, определение их способности к биоразложению позволяют рекомендовать смеси на основе СЭВА-25/крахмал для получения биоразлагаемых полимерных плёночных материалов.

Список опубликованных работ по теме диссертации

Статьи:

1. Суворова А.И., Смирнова Е.А., Тюкова И.С. Реологические свойства смесей сополиамид/пектин.// Межвузовский сборник научных трудов "Проблемы реологии полимерных и биомедицинских систем". Саратов, 2001. С.56-58.
2. Суворова А.И., Тюкова И.С., Смирнова Е.А., Пешехонова А.Л. Вязкость смесей пектинов различного растительного происхождения с сополимерами этилена и винилацетата.// Журнал прикладной химии. 2003. Т.76, Вып.12. С.2038-2042.
3. Suvorova A.I., Tyukova I.S., Smirnova E.A., Toropova S.M., Khandojan V.F. Starch for modification of the polymer blends on the base of poly(ethylene-co-vinylacetate).// In. book: "Starch: from starch containing sources to isolation of starch and their applications". Ed. V.P Yuriev, P. Tomasik, H. Ruck, N-Y, Nova Sci. Publ. Inc., 2004. P.193-202.
4. Смирнова Е.А., Суворова А.И., Тюкова И.С. Взаимодействие компонентов и гидрофильность смесей сополимера этилена и винилацетата с крахмалом.// Сборник научных трудов "Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение". Тверь, 2004. Вып.10. С.59-64.
5. Суворова А.И., Тюкова И.С., Смирнова Е.А., Тымчишина Н.М. Реологические свойства смесей тройного сополиамида 6/66/610 с хитозаном.// Журнал прикладной химии. 2005.Т.78, Вып.6. С.989-992.
6. Смирнова Е.А., Пайкова Т.А., Суворова А.И., Тюкова И.С. Влияние состава сополимеров этилена с винилацетатом на вязкость расплавов их смесей с крахмалом. Сборник научных трудов "Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение". Тверь, 2005. Вып.11. С.93-98.

Тезисы и другие публикации:

1. Суворова А.И., Смирнова Е.А., Тюкова И.С., Пешехонова А.Л. Реологические свойства биodeградируемых смесей сополимеров этилен/винилацетат с пектинами.// Тезисы докладов Всероссийской конференции "Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе". Республика Бурятия, Улан-Удэ, 2002. С.145.
2. Суворова А.И., Тюкова И.С., Сафронов А.П., Мельникова О.А., Смирнова Е.А., Петрова А.П., Борисова Т.С., Клёнова Н.Н. Физико-химические основы создания экологически безопасных материалов из смесей синтетических и природных полимеров.// Региональный конкурс РФФИ «Урал-2001». Рез. научн. работ, получ. за 2001г. Аннотационные отчеты. Екатеринбург. 2002г. С.191-194.
3. Суворова А.И., Тюкова И.С., Сафронов А.П., Мельникова О.А., Смирнова Е.А., Клёнова Н.Н., Замураева Ю.Н., Плетнёва Л.Н., Гарипова И.И. Физико-химические основы создания экологически безопасных материалов из смесей синтетических и природных полимеров.// Региональный конкурс РФФИ «Урал» Свердловская область. Рез. научн. работ, получ. за 2002г. Аннотационные отчеты. Екатеринбург. 2003г. С.276-279.
4. Суворова А.И., Смирнова Е.А., Тюкова И.С. Реологические свойства биоразлагаемых смесей полимеров.// Материалы Юбилейной научно-методической конференции "III Кирпичниковские чтения". Казань, 2003. С.290.

5. Суворова А.И., Тюкова И.С., Смирнова Е.А., Торопова С.М. Крахмал как модификатор диффузионных и реологических свойств смесей на основе сополимеров этилена с винилацетатом.// Тезисы докладов XI Международной конференции по крахмалу Москва – Краков. Москва, 2003. С.145.
6. Смирнова Е.А., Суворова А.И., Тюкова И.С. Вязкость смесей пектинов с сополимерами этилена с винилацетатом.// Тезисы докладов международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов 2003". Москва, 2003. Т.1. С.144.
7. Суворова А.И., Тюкова И.С., Смирнова Е.А. Взаимодействие полиамидов с хитозаном в тонких плёнках и растворах.// Тезисы докладов IX Международной конференции "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах". Плес, 2004. С.102.
8. Смирнова Е.А., Суворова А.И., Тюкова И.С. Совместимость компонентов в смесях полиамидов с хитозаном.// Тезисы докладов Всероссийской научной конференции молодых ученых и студентов "Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных исследований в регионах". Краснодар, 2004. Т.2. С.145.
9. Suvorova A.I., Smirnova E.A., Tyukova I.S. Rheology and structure of composites on the base of co(ethylene vinyl acetate) polymer and potato starch.// In book of International conference "Theoretical aspects of polymeric nanostructures formation". Tashkent, 2004. P.45.
10. Суворова А.И., Тюкова И.С., Сафронов А.П., Мельникова О.А., Смирнова Е.А., Клёнова Н.Н., Замураева Ю.Н., Плетнёва Л.Н., Гарипова И.И. Физико-химические основы создания экологически безопасных материалов из смесей синтетических и природных полимеров.// Региональный конкурс РФФИ «Урал» Свердловская область. Рез. научн. работ, получ. за 2004г. Аннотационные отчеты. Екатеринбург. 2005г. С.347-352.
11. Суворова А.И., Сафронов А.П., Смирнова Е.А., Тюкова И.С. Энтальпия взаимодействия компонентов в биоразлагаемых системах сополиамид-хитозан.// Тезисы докладов XV международной конференции по химической термодинамике в России. Москва, 2005. Секция №5 «Сложные термодинамические системы». PV-56, С.390.
12. Suvorova A.I., Smirnova E.A., Tyukova I.S. Melt rheology of biodegradable blends formed from copolymers and polysaccharides.// GVC/DECHEMA Jahrestagung 2005.Wiesbaden (Deutschland). P1-05. S.25.
13. Suvorova A., Tyukova I., Smirnova E. Ecologically safe materials based on polyamide-chitosan blends.// European Polymer Congress.2005. Moscow. Section №5 «Polymer Materials». Ref.2361. P.71 (oral presentation).
14. Суворова А.И., Тюкова И.С., Смирнова Е.А. Реологические свойства биоразлагаемых полимерных композиций.// Тезисы докладов Седьмой Всероссийской научно-практической конференции "Экологические проблемы промышленных регионов". Екатеринбург, 2006. С.238.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю доктору химических наук, профессору *Суворовой Анне Исааковне* за предоставление темы диссертации, руководство, помощь, оказанную на всех этапах работы, за доброе отношение, терпение и понимание, проявленное при её выполнении.

Автор сердечно благодарен *Сафронову Александру Петровичу* и *Тюковой Ирине Степановне* за помощь в работе, ценные советы и замечания, сделанные при оформлении диссертации.

Автор выражает благодарность и искреннюю признательность *Пешехоновой А.Л., Надольскому А.Л., Труфановой Е.И., Штину С.А., Подкорытову А.Л., Нохрину С.С., Яковлеву Г.П., Махониной Г.И., Табаринцеву М.В., Кузнецову Д.К.* за помощь при выполнении работы и студентам *Вагановой И.В., Тымчишиной Н.М., Хандоян В.Ф., Русину К.Л., Кочкиной Т.А., Черемных А.В., Жаровских Е.С.*, принимавшим участие в экспериментальной части работы, а также сотрудникам химического факультета УрГУ, особенно кафедры высокомолекулярных соединений, за доброе отношение, которое способствовало выполнению и написанию диссертации.

Большое спасибо моим родным и близким людям за отзывчивость и моральную поддержку.

Подписано в печать . Формат 60×84/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman.
Усл. печ. л. 1.5. Тираж 100 экз. Заказ №

Отпечатано в ИПЦ “Издательство УрГУ”.
620083, г. Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.